

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 22 日現在

機関番号：13101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26620166

研究課題名(和文) 固体-気体界面での光CO₂還元 ～膜状光CO₂還元触媒～研究課題名(英文) Photocatalytic CO₂ reduction on Solid-Gas Interface: CO₂ reduction films

研究代表者

由井 樹人 (Tatstuto, Yui)

新潟大学・自然科学系・准教授

研究者番号：50362281

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：気相下で動作可能な光CO₂還元触媒の構築を目指し、層状半導体(LMOSs)と金属錯体との複合化および反応特性について検討を行った。LMOSsは、オングストローム程度の厚みを有する板状半導体結晶が積層した構造を有している。LMOSsが有する層空間に機能性化学種で修飾を行うことで、膜状かつシナジー的な触媒合成を行った。中でも、LMOSsと様々な機能性化学種との複合化について次のような検討を行い成果を得た。1) 透明LMOS薄膜の合成、2) LMOS薄膜層間における金属粒子の合成、3) 粉末状LMOSsとレニウム錯体との複合化である。これらの研究成果の詳細について報告を行う。

研究成果の概要(英文)：Synthesis of layered metal oxide semiconductors (LMOSs) and metal complexes, e.g. rhenium complexes, were investigated with the aim of constructing a CO₂ reduction photocatalyst that can work under the gas phase. LMOSs have a stacking structure of the planner-shaped semiconductor crystals with several angstrom thick. LMOSs enable to produce a film structured and synergistic catalysts by modifying the functional molecules or chemical species. Among them, the following investigations were carried out on the hybrids of the LMOSs and various functional chemical species, and the following results were obtained. 1) Synthesis of transparent LMOS thin films, 2) Synthesis of metal particles within the interlayer space of the LMOS thin film, and 3) Synthesis of the powdered LMOSs and rhenium complexes. We will report details of these research results.

研究分野：化学

キーワード：膜状触媒 CO₂還元 新エネルギー 層状半導体 金属錯体 界面化学

1. 研究開始当初の背景

エネルギー資源の枯渇問題と二酸化炭素(CO₂)の大量排出による地球環境の変動問題は、人類が解決すべき重要な研究課題である。両者の問題は、エネルギー資源の消費(燃焼)に伴うCO₂排出が諸担となっており、両者の根幹は同一である。無尽蔵な太陽光エネルギーを用いてCO₂を石油などの資源へと変換できれば、これらの問題を一挙に解決可能である。したがって、太陽光でCO₂を還元する触媒系の開発が活発化している。¹⁻³⁾しかし、これまで報告されている光CO₂還元触媒系では多量の反応溶媒を必要とするため、効率の良い触媒系が構築できてもCO₂還元生成物の分離・回収・濃縮には多大なエネルギー・コストを必要とする。

2. 研究の目的

本研究では層状半導体膜中にCO₂還元触媒を固定化した膜状の光CO₂還元触媒を作成し、気相(CO₂雰囲気)下でも機能する新規光CO₂還元触媒の構築を目的としている。このような系が構築できれば、CO₂還元生成物の分離が容易になるため、実用化に向けた大きな足がかりとなりうる。

3. 研究の方法

これまで研究が行われてきている光CO₂還元触媒として、TiO₂に代表される酸化物半導体系触媒とRe(I)錯体に代表される金属錯体系に大別される。¹⁻³⁾これらの触媒群は、高い触媒機能を有するものの、ほとんど全ての研究で溶媒が用いられている。研究目的達成のため、layered metal oxide semiconductor (LMOS)に着目した。^{4,5)}LMOSは、1 nm以下の板状酸化物半導体結晶が積層した構造を有しており、TiO₂に類似した光触媒機能を有する。LMOSは適切な条件下において透明膜化が可能であり、本目的に合致する。また積層構造を有しているため、その層間に様々な化学種を導入可能である。そのため機能性の化学種との複合化により協奏的効果を有する触媒構築も可能である。本研究では、膜状CO₂還元触媒を構築するため、(1)LMOSの透明膜化、(2)透明膜への化学種の導入、(3)CO₂還元において高い性能を有するRe(I)錯体のLMOS層間への導入、を検討した。

4. 研究成果

(1) LMOSの透明膜化

LMOSを透明膜化する手法として、Layer-by-Layer法やLangmuir Blodgett(LB)法が用いられている。^{4,5)}これらの手法は均質な透明膜を得ることができるが、膜の作成には非常に労力のかかる手法が必要であり、得られる膜も数十層程度の積層しか達成できない。実効的な透明膜を作成するためには、簡易な手法による多層膜の構築手法が必要である。本研究では、LMOSの一種であるチ

ニアナノシート(TNS)のキャスト膜を低温処理することで、極めて簡便な手法でLMOSの透明膜をガラス板上に固着させることに成功した。^{6,7)}

1.6 g L⁻¹のTNSコロイド懸濁液300 μLをパイレックスガラス板にキャスト後、空気下60℃にて2時間乾燥させることでキャスト膜(c-TNS)を得た。得られたc-TNSを500℃、3時間焼成することで焼結TNS膜(s-TNS)を得た。粒子状TiO₂、c-TNSおよびs-TNSの透過スペクトル、およびs-TNSの写真をFig. 1に示す。粒子状TiO₂は可視領域全般に極めて低い透過性しか示さないのに対して、c-TNSは比較的良好な透過性を示した。さらに、焼成処理を施したs-TNSではさらなる光透過性の向上が認められた。XRDによる構造解析により、得られた焼成TNS膜は出発原料と同様の層構造を維持していることがわかった。比較実験として、焼成温度を低くした場合は膜の黒変が生じ、焼成温度を高くした場合はTNSの積層構造の崩壊が認められた。以上の結果は、透明膜を作製する上で焼成温度と条件が重要な要因となっていることを示している。同様の手法は、他のLMOSsにも適応可能であり、光機能性の透明膜としてのライブラリー展開が期待される。

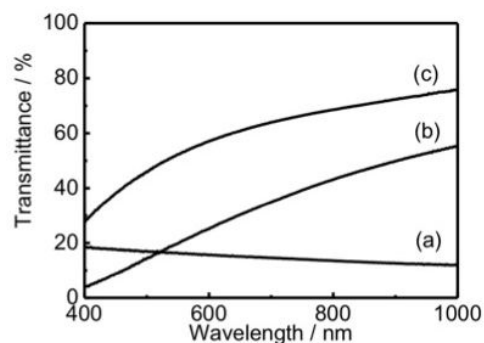


Fig. 1. (Top) Photograph of s-TNS film. (bottom) Transmittance spectra of (a) powdered TiO₂, (b) c-TNS, and (c) s-TNS films on glass substrate.

(2) 透明膜への化学種の導入

焼成により得られたs-TNS膜は、層構造を維持しているが、層間に機能性分子を導入するためのイオン交換能が維持できているか

は不明である。この点を明らかにするため、代表的な金属陽イオン種である Cu^{2+} を用いた陽イオン種の層間導入を試みた。s-TNS 膜を硝酸銅水溶液に浸漬したところ、層構造の変化が認められた。元素分析からは、イオン交換量に対して約 70% もの銅イオンが層内に導入されていることを確認した。これらの結果は、s-TNS 透明膜がイオン交換能を有していることを明確に示している。⁶⁾ さらに進んで、層間に存在する Cu^{2+} 種を化学還元処理することで、銅ナノ粒子(CuNP)の層間合成を行った。 Cu^{2+} を層間を含む s-TNS 膜 (Cu^{2+} /TNS) を還元剤である NaBH_4 で処理したところ、透明だった膜が茶褐色に変化した(Fig. 2)。吸収分光分析や X-線分析により、層間で Cu^{2+} の還元が進行し、 $\text{Cu}(0)$ のナノ粒子が生成したと結論付けた。⁷⁾ この結果は、還元剤が層の内部に侵入可能なことを示している。層の内部まで化学種がアクセス可能なことは、固-気界面反応を膜という形状で行うためにも極めて重要であり、本研究目的に合致した成果である。また銅系のナノ粒子は、一酸化炭素を有用炭化水素化合物へと変換する触媒として注目されており、 CO_2 の資源化にとって有用な触媒となる可能性が示唆される。

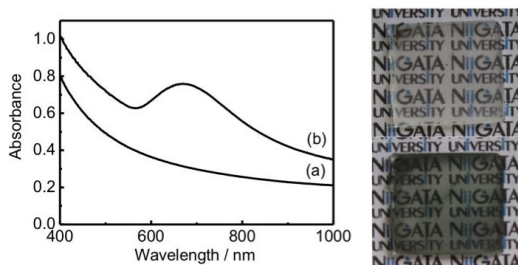


Figure 2. (Left) Transmittance extinction spectra of (a) Cu^{2+} /TNS and (b) NaBH_4 -trated Cu^{2+} /TNS (Cu-nanoparticle/TNS) films. (Right) Photograph of (top) Cu^{2+} /TNS and (bottom) NaBH_4 -trated Cu^{2+} /TNS films.

(3) Re(I)錯体の層間導入

レニウムジイミンカルボニル錯体 (Re(I)錯体) およびその類縁体は、光で CO_2 を CO などの有用炭化水素化合物へと還元する機能性分子である。^{1,2)} LMOSs の透明膜と Re 錯体を複合化することで、膜状 CO_2 還元触媒系が構築できると考えた。しかし LMOSs と Re 錯体に関しては、その複合体の合成例すら存在しない。そこで、膜状複合体の研究に先立ち、粉末状の LMOSs と Re 錯体との複合体合成について検討を行った。LMOS として高い還元能を有する $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ (NbO) を用いた。レニウム錯体として、配位子末端にエチルフォスホン酸基 ($-\text{CH}_2-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2$) を有する Re(I) 錯体 (ReH) を合成した(Fig. 3)。一方、Re 錯体の層間導入を容易にするため、 NbO にドデシルアミン ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3^+$, C12N) 処理を行い、層間距離の拡張を行った (C12N-NbO)。C12N-NbO と

ReH を水/エタノール混合溶媒中にて 4 日間還流攪拌することで ReH を含む複合体 ReH/NbO を得た。⁸⁾

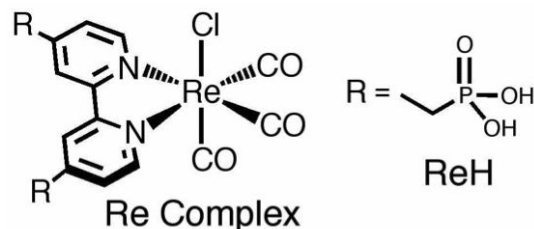


Fig. 3. Molecular structure of rhenium diimine carbonyl complex and ReH.

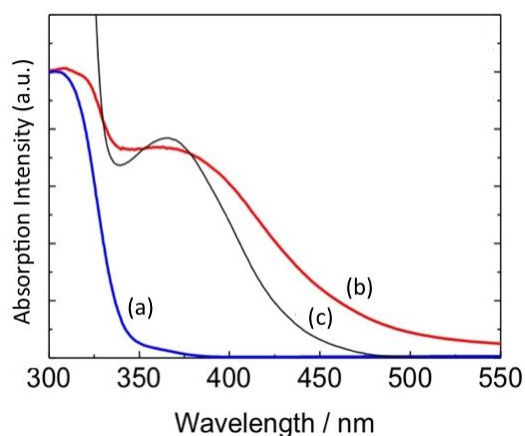


Fig. 4. Diffuse reflectance absorption spectra of (a) C12N-NbO and (b) ReH/NbO, and (c) transmittance absorption spectra of ReH in DMSO solution.

XRD 測定から ReH が NbO 層間に 2 分子型構造で吸着していることが示唆された。ReH/NbO の赤外分光 (FTIR) スペクトルでは、ReH の CO 伸縮振動に対応する強い吸収が観測された。C12N-NbO, ReH/NbO および ReH 単独溶液の紫外可視吸収スペクトルを Fig. 4 に示す。C12N-NbO では約 350 nm 以上に吸収が観測されないのに対し、ReH/NbO では 350 - 500 nm 付近に明瞭な光吸収を示した。この吸収は ReH 単独の吸収に良く対応している。発光スペクトル測定においても、ReH/NbO は極大発光波長 550 nm 付近に明瞭な発光を示し、ReH 単独と類似していた。以上の結果から、LMOSs の一種である $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ とレニウム錯体との複合化に初めて成功し、有意な量 (0.6 mmol g^{-1}) の ReH が層間に存在していると結論付けた。⁸⁾ アルゴン雰囲気下、犠牲還元剤であるメタノールを存在させ ReH/NbO に $>350 \text{ nm}$ 紫外光照射を照射したところ、水素の発生が認められた。さらに CO_2 存在下で同様の実験を行ったところ、有意な量の CO 生成が認められた。⁸⁾ これらの結果は、ReH/NbO が光触媒活性を有することを示唆しており、

現在反応の最適化を検討している。

<引用文献>

- 1) Sahara, G.; Ishitani, O. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 5096-5104.
- 2) Yui, T.; Tamaki, Y.; Sekizawa, K.; Ishitani, O. In *Top. Curr. Chem.*; Springer Berlin / Heidelberg, 2011; Vol. 303.
- 3) Yui, T.; Kan, A.; Saitoh, C.; Koike, K.; Ibusuki, T.; Ishitani, O. *ACS App. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 2594-2600.
- 4) Yui, T.; Takagi, K. In *Bottom-up Nanofabrication*; Ariga, K., Nalwa, H. S., Eds.; American Scientific Publishers: Valencia CA, 2009; Vol. 5.
- 5) Sasai, R.; Yui, T.; Takagi, K. In *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*; Nalwa, H. S., Ed.; American Scientific Publishers: Valencia CA, 2011; Vol. 24.
- 6) Sasaki, K.; Matsubara, K.; Kawamura, S.; Saito, K.; Yagi, M.; Norimatsu, W.; Sasai, R.; Yui, T. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 1476-1481.
- 7) Sasaki, K.; Matsubara, K.; Kawamura, S.; Saito, K.; Yagi, M.; Yui, T. *J. Vis. Exp.* **2017**, *119*, e55169.
- 8) Yui, T. et al., Unpublished results, manuscript in preparation.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 7件)

- 1) 由井樹人・斎藤弘夢・酒井創太郎・吉田晴也「層状半導体薄膜を用いた光 CO₂還元触媒の構築」、(財)日本板硝子材料工学助成会、印刷中。査読なし
- 2) Sasaki, K.; Matsubara, K.; Kawamura, S.; Saito, K.; Yagi, M.; Yui, T. "In-situ Synthesis of Gold Nanoparticles without Cohesion in the Interlayer Space of Layered Titanate Transparent Films" *J. Vis. Exp.* **2017**, *119*, e55169, doi:10.3791/55169 (2017). 査読あり
- 3) Morimoto, D.; Sato, K.; Saito, K.; Yagi, M.; Takagi, S.; Yui, T. "Color Tuning of Cationic Pyrene Derivatives on a Clay Nanosheet: Retardation of Gradual Redshift on Clay" *J. Photochem. Photobiol. A*, **2017**, *337*, 112-117. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.01.023>. 査読あり
- 4) Morimoto, D.; Yoshida, H.; Sato, K.;

- Saito, K.; Yagi, M.; Takagi, S.; Yui, T. "Light Energy Accumulation from Pyrene Derivative to Tris(bipyridine)ruthenium on Clay Surface" *Langmuir* **2017**, *33*, 3680-3684. DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b00512 査読あり
- 5) Sasaki, K.; Matsubara, K.; Kawamura, S.; Saito, K.; Yagi, M.; Norimatsu, W.; Sasai, R.; Yui, T. "Synthesis of Copper Nanoparticles within the Interlayer Space of Titania Nanosheet Transparent Films" *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 1476-1481. DOI: 10.1039/C5TC03152D 査読あり
- 6) 由井樹人・高木文彰・足立崇・斎藤弘夢「電荷分離状態の長寿命化と二酸化炭素の光資源化」、ケミカルエンジニアリング(化学工業社) Vol. 60, No. 10, 779-783 (2015). <http://www.kako-sha.co.jp/chem/backno.htm> 査読なし
- 7) 由井樹人・石谷治「人工光合成系構築に向けた光捕集システムと光 CO₂還元系の融合」、光有機材料・デバイス分科会光産業2014 技術動向調査(光有機材料・デバイス分科会)、pp. 37-40 (2015). <http://www.oitda.or.jp/main/technology/technology201302.pdf> 査読なし

[学会発表](13件)

- 1) Tatsuto Yui, Sotaro Sakai, Hiromu Saito, and Wataru Norimatsu. "Synthesis and Characterization of Metal Nanoparticle / Layered Semiconductor Hybrids" International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2017 (Chikua-ku, Nagoya City, Aichi, Japan, Sep. 29-30, 2017)
- 2) 由井樹人「層状化合物をテンプレートとする金属ナノ粒子の合成」、日本化学会低次元系光機能材料研究会 第6回研究講演会(東京都千代田区、化学会館、2017年6月23日)
- 3) Tatsuto Yui "In-situ Synthesis of Metal Nanoparticles within the Interlayer Space of Inorganic Layered Material Transparent Films" International Symposium on Pure & Applied Chemistry (ISPAC2017), Hotel Continental Saigon, Ho Chi Minh City, Jun 8-10th 2017.
- 4) 由井樹人「X線を用いたラメラ積層体の構造解析」、第4回 機器分析センター研究会-X線回折を利用した研究の最前線~(新潟市西区、新潟大学ベンチャービジネスラボラトリー、2016年11月29日)
- 5) 酒井創太郎・河村菜里・佐々木和久・齊藤健二・由井樹人「無機層状化合物層間を利用した銀ナノ粒子の合成と特異挙動」、2016年光化学討論会(東京都目黒区、東

- 京大学、2016年9月6-9日)
- 6) 由井樹人「配位化合物と無機層状化合物からなる複合系の特異的な光化学挙動」、第28回配位化合物の光化学討論会(京都市左京区、京都繊維工大、2016年8月8-9日)
 - 7) 由井樹人「光化学の基礎と人工光合成反応の課題」、公益法人新化学技術推進協会(JACI)、先端化学・材料技術部会 高選択性反応分科会講演会(東京都千代田区、JACI 会議室およびビデオ配信、2016年6月23日)
 - 8) K. Sasaki, K. Matsubara, S. Kawamura, K. Saito, M. Yagi, W. Norimatsu, R. Sasai, T. Yui “Synthesis of metal nanoparticles within interlayer space of titania nanosheet film” The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Hawaii, USA, 15-20, December 2015).
 - 9) S. Kawamura, K. Sasaki, F. Takagi, K. Saito, M. Yagi, W. Norimatsu, R. Sasai, T. Yui “Synthesis of silver nanoparticle within interlayer space of layered semiconductor” The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Hawaii, USA, 15-20, December 2015).
 - 10) 高木文彰・由井樹人「 $K_4Nb_6O_{17}$ 層間へのRe錯体の導入」、低次元系光機能研究会第4回サマーセミナー(福岡市東区、休暇村志賀島、2015年9月25-26日)
 - 11) 河村菜里・佐々木和久・高木文彰・笹井亮・乗松航・齊藤健二・八木政行・由井樹人「層状半導体層間での銀ナノ粒子の合成と近赤外吸収特性」、2015年光化学討論会(大阪府住吉区、大阪市立大学、2015年9月9-11日)
 - 12) 由井樹人・河村菜里・佐々木和久・高木文彰・齊藤健二・八木政行・乗松航・笹井亮「層状半導体と金属ナノ粒子複合体の合成と光化学特性」、2015年光化学討論会(大阪府住吉区、大阪市立大学 2015年9月9-11日)
 - 13) Tatsuto Yui “Unique Photochemical Properties of Inorganic Nanosheet and Coordination Compound Hybrid Materials” 4th International Mini-Symposium on Coordination Chemistry for Advanced Materials, Aoyama Gakuin University, Sagamihara Campus, Chuou-ku, Sagamihara City, Japan, April 10th 2015.

〔図書〕(計 件)

- 1) 由井樹人・石谷治「人工光合成による二酸化炭素還元と光資源化」南後守・伊藤繁・杉浦美羽編「Dojin Bioscience series; 光合成のエネルギー・物質変換 - 人工光合成を目指して」pp254-260 化学同人(京

都)、(2015年4月25日)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.eng.niigata-u.ac.jp/~materials/research/file/yui.pdf>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

由井 樹人(YUI, Tatsuto)
新潟大学・自然科学系・准教授
研究者番号: 50362281